

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-213328

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 08-017477

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 02.02.1996

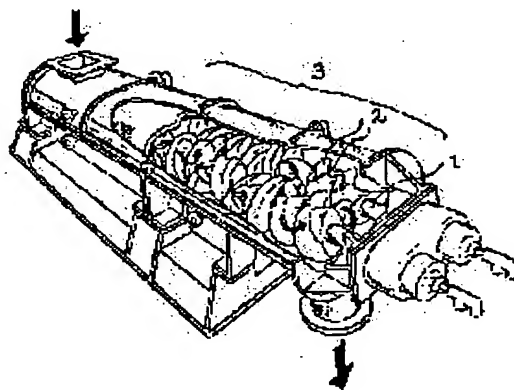
(72)Inventor : HAYASHI MANABU
YAMAGUCHI SHOJI
MIZUTANI BUNICHI
SUGAWARA KEIKO
MORI SHOICHIRO

(54) ELECTRODE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF THE ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous solvent secondary battery exerting a good electric performance, which has a high electric capacity and with which the retention can be suppressed low, by using an electrode material to which a carbonized material of an organic substance is attached, wherein the amount of carbonaceous residue lies in a specific range with respect to a graphite type carbonaceous material.

SOLUTION: A carbonated material of an organic substance is provided such that the amount of carbonaceous residue is between 0.1-12 parts by weight with respect to 100 parts by wt. graphite type carbonaceous material and is attached to the surface of the graphite carbonaceous material so that a composite carbonaceous material is prepared which is used in an electrode for a non-aqueous solvent secondary battery. Thereby a non-aqueous solvent secondary battery is accomplished which retains a discharge capacity as high as of graphite, can suppress low the irreversible capacity, is excellent in the charging efficiency, and is equipped with an enhanced stability of electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213328

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl.⁹
H 0 1 M 4/58

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 4/58

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平8-17477

(22) 出願日 平成8年(1996)2月2日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 山口 祥司

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 水谷 文一

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池電極材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒鉛並の高い放電容量を保持しつつ、かつ不可逆容量が非常に低く抑えられ、充電効率が優れるという良好な電気特性が得られ、更には電解液に対する安定性が向上した非水溶媒二次電池を提供する

【解決手段】 黒鉛性炭素質物の表面に、該黒鉛性炭素質物100重量部に対する残炭量として12重量部以下0.1重量部以上となるような有機物の炭化物を付着してなる複合炭素質物からなることを特徴とする非水溶媒二次電池用電極材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】黒鉛性炭素質物の表面に、該黒鉛性炭素質物 100 重量部に対する残炭量として 12 重量部以下 0.1 重量部以上となるような有機物の炭化物を付着してなる複合炭素質物からなることを特徴とする非水溶媒二次電池用電極材料。

【請求項 2】該複合炭素質物のラマンスペクトル分析における $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_A の強度 I_A と $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク P_B の強度 I_B の比、 $R = I_B / I_A$ が、該複合炭素質物に用いた黒鉛性炭素質物の R 値より大きく 0.4 未満の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の非水溶媒二次電池電極材料。

【請求項 3】該複合炭素質物のラマンスペクトル分析における $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のスペクトル強度の積分値 Y_A と $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のスペクトル強度の積分値 Y_B の比、 $G = Y_B / Y_A$ が、該複合炭素質物に用いた黒鉛性炭素質物の G 値より大きく 0.75 未満であることを特徴とする請求項 1 記載の非水溶媒二次電池電極材料。

【請求項 4】黒鉛性炭素質物粒子と有機物の混合体に芳香族系有機溶媒を添加し、粘度を 10000 cP 以下に調節したスラリー状体を内部にシャフトによって回転されるパドルを有した反応室を有し、反応室の内壁面はパドルの回転の最外線に実質的に沿って形成され、かつ溶媒を脱気する機構を備えた混合攪拌装置に導入して、攪拌しながら溶媒の沸点以上 600°C 未満の温度に加熱して、固形状の中間物質を製造し、該中間物質を、不活性ガス雰囲気下で 600°C 以上に加熱し炭素化する工程を有することを特徴とする非水溶媒二次電池用電極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水溶媒二次電池に用いる電極材料及びその製造方法に関し、特に多相構造を有する電極材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要になってきている。特にニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高い非水溶媒二次電池が注目されてきている。その負極材料として、これまで金属や黒鉛などが検討されている。しかし、金属電極は、充放電を繰り返すと溶媒中の金属がデンドライト状に析出し、最終的には両極を短絡させてしまうという問題があった。また、黒鉛は、その層間に金属イオンの出入りが可能なため、短絡の問題は無いが、プロピレンカーボネート系の電解液を分解する上、エチレンカーボネート系の電解液では充放電サイクル特性が悪いという問題がある。

【0003】一方、多相構造を有する炭素質物を用いる

ことも検討されている。これは、結晶性の高い炭素質物の長所（高容量かつ不可逆容量が小さい）と短所（プロピレンカーボネート系電解液を分解する）および結晶性の低い炭素質物の長所（電解液との安定性に優れる）と短所（容量が小さく不可逆容量大）を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えによる。例えば本発明者等が以前に提案した特開平 4-370662 号公報では、黒鉛性の高い炭素質物からなる核と、黒鉛性の低い炭素質物からなる表層からなる炭素質物粒子を用いることが示されている。しかし、該従来技術では、製造上の制約から比較的厚い表層でなければ均一な層が得られないと考えられていたため、例えばその具体例として、核と表層の比が 50 重量部対 50 重量部の例（実施例 1）、53 対 47 の例（実施例 2）、65 対 35 の例（実施例 3）が示されている様に、比較的厚い表層を有し、明確に複相からなる複合炭素質物が好ましいものと考えられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者等は、各種物性の電極材料について鋭意検討を重ねた結果、従来の、比較的厚い表層を有し、明確に複相からなる複合炭素質物が二次電池電極材料として好ましいとされていた技術思想に反し、黒鉛性炭素質物に対し、ある特定範囲の残炭量となるような極微量（薄い）の有機物の炭化物が付着してなる電極材料を用いることによって、意外にも、黒鉛単独や従来の明確な複相複合炭素質物に比べ、電気容量が高く、かつリテンションが低く抑えられた、極めて良好な電気的性能を有し、更に電解液に対する安全性も高い非水溶媒二次電池が得られることを見出し本願発明発明に到達したものである。

【0005】又、かかる特定の電極材料を得るための特定の製造方法を見出し、かかる方法により均一な性能の電極材料を安定して、効率的に製造できることを見出し本願発明を完成したものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、黒鉛性炭素質物の表面に、該黒鉛性炭素質物 100 重量部に対する残炭量として 12 重量部以下 0.1 重量部以上となるような有機物の炭化物を付着してなる複合炭素質物からなることを特徴とする非水溶媒二次電池用電極材料、又は黒鉛性炭素質物粒子と有機物の混合体に芳香族系有機溶媒を添加し、粘度を 10000 cP 以下に調節したスラリー状体を、内部にシャフトによって回転されるパドルを有した反応室を有し、反応室の内壁面はパドルの回転の最外線に実質的に沿って形成され、かつ溶媒を脱気する機構を備えた混合攪拌装置に導入して、攪拌しながら溶媒の沸点以上 600°C 未満の温度に加熱して、固形状の中間物質を製造し、該中間物質を、不活性ガス雰囲気下で 600°C 以上に加熱し炭素化する工程を有することを特徴とする非水溶媒二次電池用電極

材料の製造方法に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本願発明の二次電池用電極材料は、黒鉛性炭素質物の表面に有機物の炭化物が付着してなる複合炭素質物である。

(1) 原料の選択

本発明において最終的に核を形成する黒鉛性炭素質物（以下、炭素質物（N）とも称する）としては、その構造に対応する回折線のピークとして、（002）面の面間隔 d_{002} が 0.345 nm 以下、好ましくは 0.340 nm 以下、また、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 15 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは L_c が 80 nm 以上であるものが好ましく、さらに、黒鉛性炭素質物の形状としては、粒状、繊維状などの任意の形状をとりうるが、粒子状が好ましく、体積平均粒径にして $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $28\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを満たすならば、炭素質物粒子をはじめ、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、メソフェーズピッチ系、気相成長系それぞれの炭素繊維を粉末状に加工したものを用いることができる。尚、これらは単体でも、これら2種以上を混合して用いてもよい。

【0008】具体的な炭素質物（N）の調製方法としては、

(a) 溶融溶解性有機物、熱硬化性高分子等を不活性ガス雰囲気下又は真空中において、 $1500\sim 3000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ の温度で加熱することによって、炭素化と黒鉛化を行う方法。

(b) カーボンブラック、コークス等、既製の炭素質物を更に加熱処理して黒鉛質化を適度に進行させる方法。

(c) 人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウイスキー、炭素繊維をそのままか、あるいは粒子径、繊維長の調整を行った後、粉末状にして用いる方法。

などを用いることができる。

【0009】一方、最終的に炭素質物（N）の表面に付着せしめ、ほぼ、核を被覆する有機物の炭化物（以下、炭素質物（S）とする）の原料には、重質油など液相炭化反応を伴う有機物、熱硬化性樹脂などの固相炭化反応を伴う有機物又はそれらの混合物等の有機物を用い*

黒鉛100重量部に対する有機物炭化物の残炭量＝

有機物の残炭率（JIS K2270法）×有機物重量

×100

黒鉛重量

本願発明において、かかる残炭率が少なすぎると、黒鉛性炭素質物の細孔への有機物の充填が不十分となると考えられ、a. 多相構造炭素質物の表面に黒鉛が露出しやすくなるため、電解液との安定性が低下する、b. 細孔内に残ったガスが熱処理過程で噴出することにより、多相構造が破壊される恐れがある、c. 細孔が残ったままだと、導電性の悪化や金属イオン移動の妨げの原因にな

*る（「炭素材の化学と工業」持田勲著、朝倉書店発行参照）。

【0010】重質油としては、軟ピッチ～硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直鎖系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンヘビーエンドタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCCデカントオイル、クレハピッチ、アシュランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。

【0011】また、固相で炭素化を進行させる有機物として、セルロースなどの天然高分子、熱硬化によってフルフリルアルコール樹脂、フルフリルアルコール、フェノールホルムアルデヒド樹脂等を経て炭素化を進行させる熱硬化性樹脂原料などがあげられる。

(2) 混合比

本願発明においては、通常、かかる黒鉛性炭素質物粒子（N）と有機物を混合したものを加熱し中間物質を得て、その後炭化焼成、粉碎することにより、最終的に黒鉛性炭素質物（N）の表面に有機物の炭化物（S）が付着した複合炭素質物を得るが、黒鉛性炭素質物の表面上の有機物の炭化物の量が必要最小限であることを特徴とする。即ち、黒鉛性炭素質物100重量部に対する残炭量として12重量部以下0.1重量部以上、好ましくは8重量部以下0.5重量部以上、更に好ましくは7.0重量部以下0.65重量部以上となるような有機物の炭化物を付着せしめる。

【0012】残炭量は、有機物の種類と有機物の混合割合により左右されるものであり、予め JIS K2270 により定められた試験方法の内、マイクロ法に従って求められた有機物の残炭率を測定しておき、下記（式1）により、使用する有機物重量とを乗じて得られる炭化物重量が黒鉛性炭素質物（N）100重量部に対して12重量部以下0.1重量部以上となるような有機物の種類と混合量を考慮して混合し、有機物を黒鉛性炭素質物の表面に吸着、含浸させる。

【0013】

【数1】（式1）

ったり、又は、活物質である複合炭素質物の電解液に対する濡れ性が低いために、金属イオンの吸蔵・放出が行われる炭素質物表面が金属イオンの授受に関して均一に利用されない等の問題が生じる。一方、残炭量が大きすぎる場合には、黒鉛性炭素質物の表面の細孔へ有機物が充填される以上の有機物により、複合炭素質物の物性が変化する悪影響が生ずるものと考えられるが、放電容量が

低下し、充放電効率が低下し、理論状電極容量の最大である黒鉛性炭素質物の特性を有効に利用することができなくなる。

【0014】尚、本発明の製造方法では、黒鉛性炭素質物(N)を有機物中、好ましくは50℃における粘度が200cp以下の有機物中に混合し、分散し、有機物と接触させることで、有機物、特に重質油中に含まれる多環芳香族分子、好ましくはより分子量の大きな多環芳香族オリゴマーによって黒鉛性炭素質粒子の表面及び細孔内を置換する操作を行う。しかし、50℃における粘度が200cpを超える重質油を用いる場合は、有機物の均一で効率的な黒鉛性炭素質物への吸着含浸を行うために、溶媒、例えばトルエン、キシレン、アルキルベンゼン等の芳香族系有機溶媒やキノリンやピリジン等の複素環式化合物からなる溶媒を黒鉛性炭素質物(N)と有機物との混合体に添加することが好ましい。尚、芳香族系有機溶媒の方が本発明には好ましい。

【0015】更に、本発明では、黒鉛性炭素質物(N)を予め溶媒処理しておくことも有用である。炭素質物粒子(N)を、芳香族系溶媒に浸漬し、表面及び細孔中を溶媒により置換しておき、しかる後に過剰な溶媒から分離しておいた炭素質物粒子を用いることで、炭素質物粒子(N)の有機物に対する「ぬれ」をよくする効果が得られる。有機溶媒の添加割合としては、黒鉛性炭素質物と有機物との混合体に溶媒を加えた状態がスラリー状になるまで添加することが望ましい。好ましくは50℃でのスラリー粘度にして、10000cp以下、更に好ましくは、5000cp以下、なお更に好ましくは1000cp以下である。有機物が固体である場合は溶媒により溶解し、液体であるものの場合は希釈により粘度調整を行う必要がある。なお、有機物を溶解する際に、重質油の全成分が必ずしも全て溶解する必要はなく、所定の粘度範囲で液状化していれば良い。重質油の粘度が10Pas(10000cp)を越えると、電極性能にばらつきが生じる為、好ましくない。これは有機物が炭素質物(N)に存在する細孔へ充填されにくくなるからと考えられる。

【0016】この充填が不十分だと、上記のa、b及びc等の問題が生じ易くなる。

(3) 製造方法

一方、本願発明にかかる複合炭素質物を得るための、本願発明の製造方法について以下に説明する。本願発明の複合炭素質物の製造方法は主に次の工程からなる。

(A) 炭素質物(N)と有機物、及び好ましくは溶媒とを混合し、混合物を得る工程。

(B) 前記混合物を攪拌しながら加熱し、中間物質を得る工程。

(C) 前記中間物質を、不活性ガス雰囲気下で600℃以上好ましくは2500℃以下に加熱し、炭素化合物を得る工程。

(D) 前記炭素化合物を粉体加工する工程。

A. 混合工程

本発明における第1工程では、炭素質物(N)と有機物、及び好ましくは前述の溶媒を添加混合する。混合工程は回分式または連続式のいずれの装置で行っても良い。また、室温で行っても良いし、反応槽を加熱して行っても良い。反応槽を加熱することで混合物の粘度を低下させ、装置にかかる負荷を低減し、混合効率を高めることが出来る。更に混合時の槽内圧力を減圧状態にすることで、微小粉末からの脱泡効果を高め、分散性の向上を図ることも可能である。

【0017】回分式の場合、混合装置は攪拌翼を備えた混合機1機で構成しても、複数台で構成して順次、分散度の向上を図っても良い。回分式混合装置としては、2本の枠型ブレードが固定式タンク内で遊星運動を行いながら回転する構造を有する混合機、高速高剪断ミキサーであるディゾルバーや高粘度用のバタフライミキサーの様な一枚のブレードがタンク内を攪拌・分散を行う形態の装置、半円筒状混合槽の側面に沿ってシグマ型等の攪拌翼が回転する構造を有する、いわゆるニーダー形式の装置、攪拌翼を合計3軸にしたトリミックスタイプの装置、分散槽内に回転ディスクと分散媒体を有するいわゆるピーズミル形式の装置等を用いることができる。いずれの装置を用いるかは、炭素質物(N)と有機物とを混合した際の粘度を考慮して決定すればよい。

【0018】一方、連続式の装置を用いる場合には、パイプラインミキサーを用いても良いし、連続式ピーズミル(媒体分散機)を用いても良い。更に通常の樹脂加工等に用いられる混練機に液漏れ対策を施して用いても良い。混合装置と次工程を受け持つ装置が別個の場合は、連続式混合機を用いることにより、次工程を受け持つ装置への搬送を混合と同時に行うことができ、製造工程をより効率化することができる。

【0019】また、内部に一本のシャフトとシャフトに固定された複数のすき状又は鋸歯状のパドルがパドルが位相を変えて複数配置された反応室を有し、その内壁面は、パドルの回転の最外線に沿った円筒型に形成され、その隙間を最小限とし、パドルはシャフトの軸方向に複数枚配列された構造の外熱式反応装置を用いれば、同一装置で混合工程と中間物質を得る工程とを行なうことができる。

B. 中間物質を得る工程(脱揮・重縮合反応工程)

混合工程で炭素質物(N)が十分均一に分散し、また炭素質物(N)の細孔にも有機物が十分充填された混合物は、本工程で混練(攪拌)されながら加熱され、炭素質物粒子(N)と有機物成分が高度に分散し、かつ有機物に一定の揮発分の除去と加熱処理が行われた中間生成物として回収される。

【0020】本工程においては、常に攪拌しながら加熱することがもっとも重要な点である。本工程に適した装

置としては、(a) 図1に示すような、内部にシャフト(1)によって回転されるパドル(2)が内装された反応室(3)を有し、反応室内壁面はパドルの回転の最外線に実質的に沿って、好ましくは長い双胴型に形成され、パドルは互いに対向する側面を摺動可能に咬合するようにシャフトの軸方向に多数対配列された構造を有する反応機、(b) 図2に示すような、内部に一本のシャフト(11)とシャフトに固定された複数のすき状又は鋸歯状のパドル(12)がパドルが位相を変えて複数配置された反応室(13)を有し、その内壁面は、パドルの回転の最外線に実質的に沿って、好ましくは円筒型に形成された、その隙間を最小限とし、パドルはシャフトの軸方向に複数枚配列された構造の(外熱式) 反応装置を挙げることができる。この様な構造を有する反応装置を用いることにより、炭素質物粒子(N)の細孔部分にも炭素質物(S)が充填された、品質の良好な非水溶媒二次電池負極材料を得ることができる。

【0021】 上述の(a) タイプの反応装置としては例えば栗本鉄工所(株)製の「KRCリアクタ」や「SCプロセッサ」、(株)東芝機械セルマック製の「TEM」、(株)日本製鋼所製の「TEX-K」がある。また、(b) タイプの反応装置としては例えばレーディゲ社製の「レディゲミキサー」、太平洋機工社製の「ブローシェアーミキサー」、月島機械(株)製の「D.T.ドライヤー」がある。

【0022】 さらに上述の(b) タイプの装置において、反応室内壁面に高速で回転するスクリュウ型解砕翼(14)を一段或いは多段に一個或いは複数個設置することは、混合操作、或いはその後の反応操作において凝集体の発生を防ぐことをより確実とし、より均一な中間物質を得られるため、好ましい。この様な反応装置を用いることにより、

イ) 本願発明の電極材料の様な、極薄の有機物を均一、かつ効率的に黒鉛性炭素質物の表面に付着することができること。

ロ) 炭素材料の製造には必要不可欠である、有機物が十分に芳香族化した構造に変化するまでの熱処理工程を連続的に行うことができること。

ハ) 有機物の反応槽内壁への固着を、攪半翼により抑制することができる。

ニ) 解砕翼の回転が遠心渦流を発生し、原料の精密な混合が可能な上、だまの発生を防ぐ。これにより、混合工程においては炭素質物粒子と有機物とが非常によく分散され、反応工程においては反応物が流動性を示さなくなった後も攪半が可能となり、炭素質物粒子が均一に分散し、細孔内まで被覆炭素が充填され、かつ反応槽内での場所による偏りの無い、均一に加熱処理された製品を得ることができる。

ホ) 特に(b) タイプの反応装置を用いた場合は混合工程と中間物質を得る工程を同時に行うことができる。

等の利点がある。

【0023】 本工程において、反応装置内の雰囲気は不活性雰囲気又は非酸化性雰囲気が望ましいが、中間物質が酸化による劣化を伴わない条件であれば特に雰囲気を限定しなくても良い。更に反応槽内圧力を減圧状態にすることで、微小粉末からの脱泡効果を高め、分散性の向上を図り、黒鉛性炭素質物・有機物混合スラリーからの揮発分除去効果を高めることもできる。本工程における熱処理温度は、有機物の種類により最適条件が異なるが、溶媒の沸点以上、通常50℃～600℃の範囲で、好ましくは50℃～500℃の範囲である。

C. 炭素質物質を得る工程(炭素化工程)

脱揮・重縮合工程より得られた炭素質物粒子(N)と十分に芳香族化した(炭素前駆体化した)有機物からなる中間物質は本工程において窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等不活性ガス流通下で加熱される。本工程においては炭素前駆体の熱化学反応が進行し、前駆体の組成中に残留した酸素、窒素、水素が系外へ排出されるとともに、構造欠陥が加熱処理の度合いによって除去され、黒鉛化の度合いを高めていく。

【0024】 本工程の加熱処理条件としては、熱履歴温度条件が重要である。その温度下限は芳香族化した重質油の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常600℃以上、好ましくは800℃以上、更に好ましくは850℃以上である。一方、上限温度は基本的に炭素質物(N)の結晶構造を上回る構造秩序を有しない温度まで上げることができる。従って熱処理の上限温度としては、通常2500℃以下、好ましくは2000℃以下、更に好ましくは1500℃以下が好ましい範囲である。

このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定することができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温する事もできる。

【0025】 なお、本工程に用いる反応機は回分式でも連続式でも又、一基でも複数基でもよい。

D. 粉体加工工程

こうして炭素化工程において炭素質物(S)が炭素化し、炭素質物(N)表面の一部あるいは全体を被覆した状態で複合化した生成物は本工程において、必要に応じて粉碎、解砕、分級処理など粉体加工処理を施され、非水溶媒二次電池用電極材料とする。

【0026】 なお、粉体加工工程は脱揮・重縮合反応工程と炭素化工程との間に挿入することもできる。

(4) 複合炭素質物

本願発明の複合炭素質物は全体として粒状、繊維状などの任意の形状を取りえるが粒状であることが好ましい。粒状の場合、体積平均粒径が1～100μm、好ましくは3～30μm、特に好ましくは5～25μmである。繊維状の場合は、直径が好ましくは0.5～25μm、好ましくは1～20μm、特に好ましくは2～10μm

であり、長さは好ましくは10mm以下、好ましくは5mm以下である。

【0027】又、本願発明による複合炭素質物のBET法を用いて測定した比表面積は好ましくは $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $2 \sim 6 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲に入ることが好ましく、特に核とした黒鉛性炭素質物(N)のBET比表面積に対し、生成した複合炭素質物のBET比表面積が $1/4$ 以上 $3/4$ 以下好ましくは $1/3$ 以上 $2/3$ 以下の範囲に入るものが好ましい。

【0028】又、本願発明の複合炭素質物は、波長 5145 \AA のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記のようなスペクトルの特徴を有することが好ましい。尚、本発明においてピーク強度及びスペクトル強度積分値は下記条件による値である。すなわち、 $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の波長域にあるピーク P_A の強度を I_A 、スペクトル強度の積分値を Y_A とし、 $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の波長域にあるピーク P_B の強度を I_B 、スペクトル強度の積分値を Y_B とする。

【0029】本願発明の複合炭素質物は両者のピーク強度 I_B と I_A の比、即ち $R = I_B/I_A$ が、該複合炭素質物の核として用いた黒鉛性炭素質物の R 値より大であり、かつ0.4未満であることが好ましい。特に好ましくは0.11~0.33の範囲、更に好ましくは0.12~0.28の範囲であることが、良好な電気性能を得る上で好ましい。又、スペクトル強度の積分値 Y_B と Y_A の比、即ち $G = Y_B/Y_A$ 値としては、該複合炭素質物の核として用いた黒鉛性炭素質物の G 値より大であり、かつ0.75未満であることが好ましい。特に好ましくは0.26~0.74、更に好ましくは0.3~0.68の範囲であることが好ましい。

【0030】尚、黒鉛のみの電極材料の R 値は約0.1程度、 G 値は0.25程度であり、一方、従来の明確な複相を有する複合炭素質物の R 値は0.4以上、 G 値は0.75程度であった。一方、本願発明の複合炭素質物は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を線源としたX線広角回折の回折図において、黒鉛性炭素質物(N)に由来するピークを見かけ状の単一ピークとして、その低角側に炭素質物(S)に由来する非常にブロードなピークを肩状に有する回折図を示し、黒鉛性炭素質物(N)と炭素質物(S)の量比に大きな差があるため、統計的な処理では正確な該ピークの分離が出来ない傾向にある。特に好ましくい状態としては、X線回折図形として、核として用いた黒鉛性炭素質物との結晶構造の変化がとらえられないことが好ましい。即ち、測定上の誤差を考慮すると核となる黒鉛性炭素質物と実質的に等しい半値幅を有することが好ましい。この半値幅はX線回折スペクトルを非対象ピアソン関数を用いてプロファイルフィテング化してスムーズにしたカーブから測定する。即ち本発明の好ましい状態としては、その半値幅値が、その核として用いた黒鉛性

炭素質物(N)の半値幅値の $\pm 3\sigma$ (σ は10回測定したときの標準偏差)に入るものを用いることが挙げられる。

(5) 二次電池

上記複合炭素質物は、公知の方法に従い高分子結着剤との混合物、あるいは活物質と合金を形成する金属、又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、負極として用いることができる。本願発明の二次電池の構成としては、上記のようにして得られた負極と、公知の任意の正極と、該正極と負極の間に介在し電解液を保持する公知の任意のセパレーター、例えばポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系樹脂の不織布などを採用することができる。又、これに含浸させる電解液としても、公知の任意の電解液、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランなどの非プロトン性有機溶媒に、 LiCl 、 O_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などの電解質を溶解させた所定濃度の非水電解液を用いることができる。

【0031】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【実施例1】

(1) 混合工程

内容積20リットルのステンレスタンクに炭素質物(N)として人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44: $d_{002} = 0.336 \text{ m}$, $L_c = 100 \text{ nm}$ 以上、平均体積粒径 $19 \mu\text{m}$)を3kgを投入し、炭素質物(S)としてナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタール(三菱化学(株)製: 50°C における粘度 50 cP)を1kgを加えて、更に希釈剤としてハードアルキルベンゼン(三菱化学社製)を3.5kg加え、ハンドミキサーにて20分攪拌した。更に 80°C の温水でステンレス容器を湯浴し、更に10分間同様な手法で攪拌したところ、調整されたスラリーの流動性から目視においても混合度が向上していることが確認された。なお、得られたスラリーの粘度は 3210 cP であった。

(2) 脱揮・重縮合反応工程

混合工程で得られたスラリー状の混合物を計量ギアポンプを用いて、図1に概略を示す上記明細書中で説明した(a)タイプの装置、即ち栗本鉄工所(株)製KRCS1リアクタ1台に 3.2 Kg/h で供給し、エチレンヘビーエンドタールの熱処理ピッチ化反応を行った。リアクタ内温を 430°C に保ち、更に減圧度を $87.99 \times 103 \text{ Pa}$ (660 torr)とし、脱気及び脱揮を行い、エチレンヘビーエンドタールの軽質留分と希釈剤

の除去を行った。生成物を、KRCリアクタ出口より、ペレット状で1.5Kg/hで回収した。こうして炭素質物粒子と熱処理ピッチの複合物を得た。なお、反応に用いたKRCリアクターには、直径25mmの凸レンズ型パドルを45度ずらして計15枚取り付け使用した。

(3) 炭素化工程

上記、炭素質物粒子と十分に芳香族化したピッチの複合粉粒体を回分式加熱炉で熱処理した。複合粉粒体を黒鉛容器にいた状態内で熱式加熱炉に入れ、窒素ガスを5リットル/分の流量下で3時間で950℃まで昇温し、1時間保持した。その後、室温まで冷却して被覆相が炭素化した複合物を得た。

(4) 粉体処理工程

炭素化工程で得られた複合物を衝撃式粉碎機を用いて粉碎し、一定の粒径分布をもった炭素系複合粉末を得た。

なお、黒鉛100重量部に対する有機物の炭化物量を表に示す。

(5) 炭素系複合粉末の分析

下記に手法に従って分析を行った。結果を表1に示す。

(5-1) (002)面の面間隔(d002)、結晶子の大きさLc

炭素質材料が粉末の場合にはそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15wt%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。得られたX線回折曲線は異なる結晶化度によって異なるふたつのピークが重なりあった形状を呈しており、黒鉛性炭素質物に由来するピークを見掛け上の単一ピークとして、その低角側に炭素質被覆層に由来する非常にブロードなピークが肩状に現れていた。但し、複合炭素質物の黒鉛性炭素質物と表面に付着した炭素質物の量比に大きな差があるため、統計的な処理で正確なピーク分離を行うことは不可能であった。

(5-2) ラマンスペクトル分析：波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580cm⁻¹の付近のピークPAの強度IA、1360cm⁻¹の範囲のピークPBの強度IBを測定し、その強度の比R=IB/IAを測定した。黒鉛KS-44のR値は0.12であり、表面が被覆されていると判断された。

(5-3) 体積基準平均粒径

堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布計「LA-700」を用い、分散媒にエタノールを使用して体積基準平均粒径(メジアン径)を測定した。

(6) 電極性能評価

(6-1) 電極成形体の作成

熱可塑性エラストマー(スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン・ブロックコポリマー)のトルエン溶液およ

びポリエチレン粉末を加えてかくはんし、スラリーを得た。重量比は、炭素質物93wt%、熱可塑性エラストマー(固形分)4wt%、ポリエチレン粉末3wt%とした。このスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに銅箔に圧着させたのち、直径20mmの円盤上に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。

(6-2) 濡れの評価

電解液との濡れの大きさを比較するために、(6-1)で作成した電極の接触角の測定をゴニオメーター式接触角測定器を用いて行った。測定には純度99.9%のプロピレンカーボネートを単一溶媒として使用した。結果は、接触角が小さいために測定不能であった。これは溶媒と電極との親和性が非常に良いことを示している。プロピレンカーボネートを使用した理由は単独のエチレンカーボネートは室温で固体であり、エチレンカーボネートを液体とするには副溶媒として他成分を混合しなければならず、実験条件を単純化出来ないためである。接触角の比較には実験条件は極力単純であるべきであり、室温で液体であるプロピレンカーボネートを選択した。

(6-3) 半電池による電極評価

上記電極に対し、電解液を含浸させたセパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対抗させたコイン型セルを作成し、充放電試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートを重量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5mol/リットルの割合で溶解させたものを用いた。

【0032】充放電試験は電流値を0.2mAとし、両電極間の電位差が0Vになるまで充電を行い、1.5Vまで放電を行った。その結果を表2に示す。表中の不可逆容量は、充電容量から放電容量の値を差し引いて求めた値であり、充放電効率は放電容量を充電容量で除した値である。

【実施例2】炭化工程で最高処理温度を1200℃とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。尚、この複合炭素質物のX線回折スペクトル図を図3に示す。このグラフより半値幅は0.223°であることがわかった。後述する比較例4に示す核となる黒鉛性炭素質物のX線回折スペクトルの半値幅は0.216°であり、半値幅の標準偏差 σ は 3.12×10^{-3} °であるので、実施例2の複合炭素質物の半値幅は核として用いた黒鉛性炭素質物の半値幅 $\pm 3\sigma$ の範囲に入ることが確認される。

【実施例3】

炭化工程で最高処理温度を2000℃とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【実施例4】

炭化工程で最高処理温度を2400℃とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【実施例5】

(1) 混合工程

図2に概略を示す上記明細書中(b)タイプと記載した装置、即ちレーディゲ社製レーディゲミキサー M-20型(内容積20リットル)を用いて、混合工程および脱揮工程を実施した。まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-25)3Kgとエチレンヘビーエンドタール(三菱化学(株)製:50℃における粘度50cpを)製)1Kg、更に希釈剤としてトルエン2.8kgを投入し、運転を開始した。運転条件は、すき型攪拌翼の回転数が200rpm、解砕翼の回転数が2000rpmであり、装置内温度は室温であった。この操作を10分を行った。

(2) 脱揮工程

ミキサーのジャケットに温水を流し、100℃で加温した。次に装置内部を徐々に減圧し、最終的に内部を13.33×10³ Pa(100torr)とし、脱気及び脱揮を進行させ、エチレンヘビーエンドタールの軽質留分と希釈剤の除去を行った。しかる後に温度を室温まで下げ、人造黒鉛粉末にエチレンヘビーエンドタールが付着・含浸された複合物を粉末状で得た。

(3) 炭素化工程および粉体処理工程

炭化工程で最高処理温度を1200℃とした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

(4) 炭素系複合粉末の分析・評価

実施例1と同様に行った。評価結果を表1、2に示した。

【実施例6】実施例5と同様にレーディゲ社製レーディゲミキサー M-20型(内容積20リットル)を用いて、混合工程および脱揮工程を実施した。まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44)3Kgとエチレンヘビーエンドタール(三菱化学(株)製:50℃における粘度50cpを)製)0.6Kg、更に希釈剤としてトルエン3.0kgを投入した。この後の操作は 実施例1と同様の操作を行った。

【実施例7】実施例5と同様にレーディゲ社製レーディゲミキサー M-20型(内容積20リットル)を用いて、混合工程および脱揮工程を実施した。まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44)3Kgとエチレンヘビーエンドタール(三菱化学(株)製:50℃における粘度50cpを)製)0.6Kg、更に希釈剤としてトルエン3.0kgを投入した。この後の操作は炭化工程で最高処理温度を1200℃とした以外は実施例1と同様の操作を行った。

【実施例8】実施例5と同様にレーディゲ社製レーディゲミキサー M-20型(内容積20リットル)を用いて、混合工程および脱揮工程を実施した。まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44)3Kgとエチレンヘビーエンドタール(三菱化学(株)製:50℃における粘度50cpを)製)0.2Kg、更に希釈剤としてトルエン3.2kgを投入し

た。この後の操作は実施例1と同様の操作を行った。

【実施例9】実施例5と同様にレーディゲ社製レーディゲミキサー M-20型(内容積20リットル)を用いて、混合工程および脱揮工程を実施した。まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44)3Kgとエチレンヘビーエンドタール(三菱化学(株)製:50℃における粘度50cpを)製)0.2Kg、更に希釈剤としてトルエン3.2kgを投入した。この後の操作は炭化工程で最高処理温度を1200℃とした以外は実施例1と同様の操作を行った。

【実施例10】

(1) 混合工程

実施例5と同様、レーディゲミキサー M-20型(内容積20l)を用いて、混合工程および脱揮工程を実施した。

【0033】まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44)3kgとコールタールピッチ(新日本鉄化学(株)製)0.27kg、希釈剤としてピリジンを3.0kgを投入した。この後の操作は実施例1と同様の操作を行った。

(2) 脱揮・重縮合反応工程

次に内部を窒素ガス雰囲気中に置換し、昇温を開始した。80分かけて内温を110℃とし、更に90分間の混合を行った。その後、内部を徐々に減圧し、最終的には30.66×10³ Pa(230torr)とした。この間に30分を要した。こうして溶剤を回収した後、徐々に内温を下降させ、内容物を排出口より粉末状態で回収した。こうして黒鉛粉末にコールタールピッチ成分が付着・含浸した複合物を得た。この後の操作は炭化工程で最高処理温度を1200℃とした以外は実施例1と同様の操作を行った。

【実施例11】最終的に炭素質物(S)となる有機物に分解系の石油ピッチとして、FCCデカントオイルを用いて、実施例1と同様な手法で試料を作成した。

【0034】まず、内容積20リットルのステンレスタンクに炭素質物(N)として人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-25:d002=0.336m, Lc=100nm以上、平均体積粒径10μm)を3Kgを投入し、炭素質物(S)の原料としてFCCデカントオイル1kg、希釈剤としてハードアルキルベンゼンを加えて、ハンドミキサーにて20分攪拌した。更に80℃の温水でステンレス容器を湯浴し、更に10分間同様な手法で攪拌した。以下同様な方法により、炭素系複合粉末を得た。分析・電極評価も他の実施例と同様の手法に従い行った。

【実施例12】

(1) 混合工程

内容積20リットルのステンレスタンクに炭素質物(N)として人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44:d002=0.336m, Lc=100nm以上、

平均体積粒径 $19\mu\text{m}$)を 3kg を投入し、炭素質物(S)としてナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタル(三菱化学(株)製: 50°C における粘度 50cp)を 1kg を加えて、更に希釈剤としてトルエンを 3.0kg 加え、ハンドミキサーにて 20 分攪拌した。更に 80°C の温水でステンレス容器を湯浴し、更に 10 分間同様な手法で攪拌したところ、調整されたスラリーの流動性から目視においても混合度が向上していることが確認された。なお、得られたスラリーの粘度は 3500cp であった。

(2) 脱揮・重縮合反応工程

混合工程で得られたスラリー状の混合物を高粘性用スラリーポンプを用いて、栗本鉄工所(株)製SCプロセスSCP-100型1台に 75Kg/h で供給し、エチレンヘビーエンドタルとトルエンの蒸留化反応を行った。リアクタ内温を 190°C に保ち、更に減圧度を $87.99\times 10^3\text{Pa}$ (660torr)とし、脱気及び脱揮を行い、エチレンヘビーエンドタルの軽質留分と希釈剤の除去を行った。生成物を、KRCリアクタ出口より、ペレット状で 36Kg/h で回収した。こうして炭素質物粒子とエチレンヘビーエンドタルの残留分との複合物を得た。

【0035】この後の操作は炭化工程で最高処理温度を 1200°C とした以外は実施例1と同様の操作を行った。

【比較例1】実施例1の場合と同様な手法で黒鉛性炭素質物に付着した有機物が過剰に多い状態の複合炭素質粉末を作成し、評価を行った。

【0036】まず、内容積 20 リットルのステンレスタンクに炭素質物(N)として人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44: $d_{0.02}=0.336\text{m}$, $L_c=100\text{nm}$ 以上、平均体積粒径 $19\mu\text{m}$)を 3Kg を投入し、炭素質物(S)の原料としてナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタル(三菱化学(株)製: 50°C における粘度 50cp)を 7Kg を加えて、ハンドミキサーにて 20 分攪拌した。更に 80°C の温水でステンレス容器を湯浴し、更に 10 分間同様な手法で攪拌した。

(2) 脱揮・重縮合反応工程

混合工程で得られたスラリー状の混合物を計量ギアポンプを用いて、栗本鉄工所(株)製KRCS1リアクタ1台に 3.1Kg/h で供給し、エチレンヘビーエンドタルの熱処理ピッチ化反応を行った。リアクタ内温を 430°C に保ち、更に減圧度を $87.99\times 10^3\text{Pa}$ (660torr)とし、脱気及び脱揮を行い、エチレンヘビーエンドタルの軽質留分の除去を行った。高粘性を示す半固溶体である生成物を、KRCリアクタ出口より、ペレット状で 1.5Kg/h で回収した。こうして炭素質物粒子と熱処理ピッチの複合物を得た。なお、反応に用いたKRCリアクターには、直径 25mm の凸

レンズ型パドルを 45 度ずらして計 15 枚取り付け使用した。

【0037】この後の操作は炭化工程で最高処理温度を 1200°C とした以外は実施例1と同様の操作を行った。尚、この複合炭素質物のX線回折スペクトル図を図3に示す。このグラフより比較例1の複合炭素質物の半値幅は 0.230° であることがわかった。後述する比較例4に示す核となる黒鉛性炭素質物のX線回折スペクトルの半値幅は 0.216° であり、半値幅の標準偏差 σ は $3.12\times 10^{-3}^\circ$ であるので、比較例1の複合炭素質物の半値幅は核として用いた黒鉛性炭素質物の半値幅 $\pm 3\sigma$ の範囲外となることが確認される。

【比較例2】まず、内容積 20 リットルのステンレスタンクに炭素質物(N)として人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44: $d_{0.02}=0.336\text{m}$, $L_c=100\text{nm}$ 以上、平均体積粒径 $19\mu\text{m}$)を 3Kg を投入し、炭素質物(S)の原料としてナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタル(三菱化学(株)製: 50°C における粘度 50cp)を 4.2Kg 、更に希釈剤としてハードアルキルベンゼン(三菱化学社製)を 3.0kg 加え、ハンドミキサーにて 20 分攪拌した。更に 80°C の温水でステンレス容器を湯浴し、更に 10 分間同様な手法で攪拌した。この後の操作は炭化工程で最高処理温度を 1200°C とした以外は実施例1と同様の操作を行った。

【比較例3】実施例5の場合と同様な手法で黒鉛性炭素質物に付着した有機物が過剰に多い状態の複合炭素質粉末を作成し、評価を行った。

(1) 混合工程

まず、原料供給口より、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44) 3kg とコールタールピッチ(新日本鉄化学(株)製) 1.6kg 、希釈溶剤としてピリジンを 3kg 投入し、運転を開始した。運転条件は、すき型攪拌翼の回転数が 230rpm 、解砕翼の回転数が 3000rpm であり、装置内温度は 30°C であった。

(2) 脱揮・重縮合反応工程

次に内部を窒素ガス雰囲気置換し、昇温を開始した。 80 分かけて内温を 110°C とし、更に 90 分間の混合を行った。その後、内部を徐々に減圧し、最終的には $30.66\times 10^3\text{Pa}$ (230torr)とした。この間に 40 分を要した。こうして溶剤を回収した後、徐々に内温を下降させ、内容物を排出口より造粒された状態で回収した。黒鉛粉末とコールタールピッチとの複合物を直径約 2mm のほぼ均一な造粒物として得ることができた。

【0038】この後の操作は炭化工程で最高処理温度を 1200°C とした以外は実施例1と同様の操作を行った。

【比較例4】表面修飾を施さない人造黒鉛粉末としてLONZA社製人造黒鉛KS-44を用いて比較実験を行

った。尚、この黒鉛のX線回折スペクトル図を図3に示す。このグラフより比較例4の黒鉛の半値幅は 0.216° であることがわかった。尚、半値幅の標準偏差 σ は $3.12 \times 10^{-3}^\circ$ である。

【比較例5】表面修飾を施さない人造黒鉛粉末としてLONZA社製人造黒鉛KS-25を用いて比較実験を行*
表1

*った。

【比較例6】表面修飾を施さない人造黒鉛粉末として関西熱化学社製の天然黒鉛NG-7を用いて比較実験を行った。

【0039】

【表1】

	炭素質物 (N) 核種類	炭素質物 (S) 有機物種類	焼成温度	有機物 残炭率	黒鉛100重 量部に対する 残炭量	BET 比表面積 m^2/g	ラマンスペクトル	
							R値	G値
実施例1	KS44	エタレンビーエンド	950	11	3.66	3.74	0.31	0.73
2	同上	同上	1200	11	3.66	4.7	0.21	0.52
3	同上	同上	2000	11	3.66	4.31	0.27	0.32
4	同上	同上	2400	11	3.66	4.11	0.11	0.27
5	KS25	同上	1200	11	3.66	4.19	0.22	0.53
6	KS44	同上	950	11	2.2	4.05	0.27	0.65
7	同上	同上	1200	11	2.2	3.77	0.18	0.44
8	同上	同上	950	11	0.732	4.74	0.27	0.65
9	同上	同上	1200	11	0.732	4.86	0.13	0.33
10	同上	コールゲルピッチ	1200	60	5.4	4.16	0.21	0.56
11	同上	FCCデカント	1200	2.1	2.2	3.75	0.22	0.45
12	同上	エタレンビーエンド	1200	11	3.66	4.15	0.23	0.52
比較例1	KS44	エタレンビーエンド	1200	11	25.6	5.4	0.35	0.71
2	同上	同上	1200	11	15.4	4.28	0.37	0.75
3	同上	コールゲルピッチ	1200	60	32	4.34	0.37	0.74
4	同上	なし	焼成せず	0	0	9.61	0.12	0.27
5	KS25	なし	焼成せず	0	0	10.42	0.12	0.28
6	NG7	なし	焼成せず	0	0	7.03	0.1	0.25

【0040】

【表2】

表2

30

40

	接触角 ($^\circ$)	放電容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	充放電 効率
実施例1	0	370	73	0.84
2	0	370	40	0.9
3	0	369	37	0.91
4	0	336	32	0.91
5	0	370	35	0.91
6	0	370	46	0.89
7	0	369	25	0.94
8	0	362	15	0.96
9	0	363	8	0.98
10	0	368	40	0.9
11	0	365	35	0.91
12	0	370	38	0.91
比較例1	0	304	50	0.86
2	0	323	40	0.89
3	0	315	55	0.85
4	26	362	62	0.85
5	30	370	63	0.85
6	32	368	63	0.85

50 【0041】

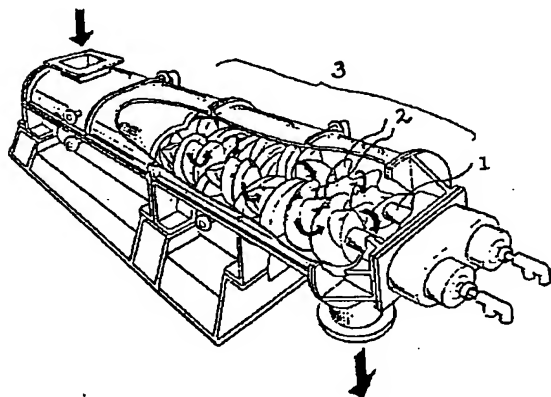
19

【発明の効果】以上説明したように、本発明の非水溶媒二次電池電極材料によれば、黒鉛並の高い放電容量を保持しつつ、かつ不可逆容量が非常に低く抑えられ、充電効率が優れるという良好な電気特性が得られ、更には電解液に対する安定性が向上した非水溶媒二次電池を提供することができる。

【0042】又、本願発明の製造方法によれば、かかる高性能の均一な性能の複合炭素質物を安定的に効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



20

【図1】本願発明に用いる(a)タイプの反応装置の一例を示す図

【図2】本願発明に用いる(b)タイプの反応装置の一例を示す図

【図3】実施例2、比較例1、比較例4で用いた黒鉛性炭素質物又は黒鉛のX線回折スペクトル図を示す図

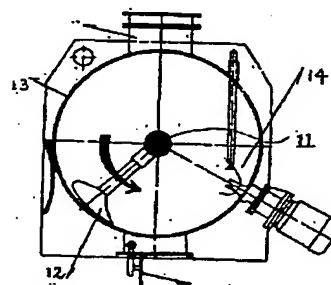
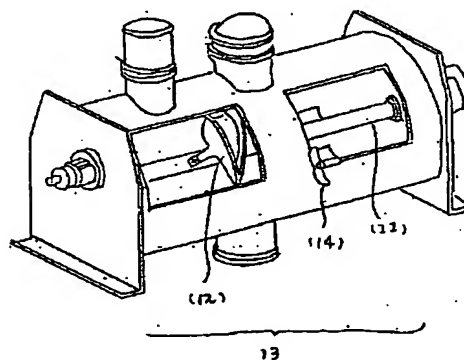
【符号の説明】

1・・・シャフト、2・・・パドル、3・・・反応室、11・・・

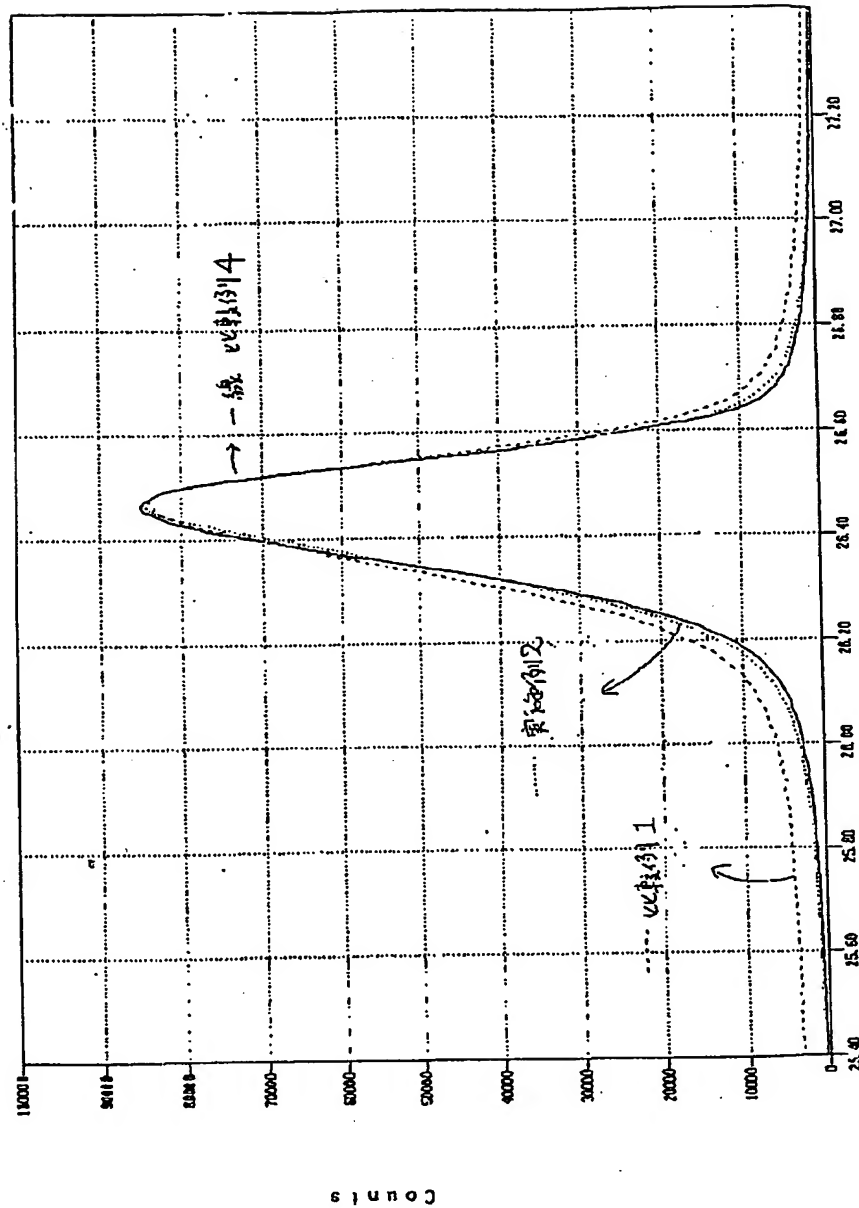
シャフト、12・・・パドル、13・・・反応室、14・・・

10・・・スクリー型解砕翼

【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 圭子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 森 章一郎
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内